

PREPARATION OF CONDUCTIVE POLYMER EMULSION

Patent number: JP1069621
Publication date: 1989-03-15
Inventor: WATARAI OSAMU; others: 01
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- international: C08G61/12; C08G73/00; C08L65/00
- european:
Application number: JP19870227145 19870910
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP1069621

PURPOSE: To easily mass-produce the title emulsion capable of giving a stable conductive coating free of deterioration with time and having a desired conductivity and an excellent processability, by polymerizing an arom. compd. or a heteroatom.-contg. arom. compd. in the presence of a polymer emulsion through chemical oxidation thereof.

CONSTITUTION: An O/W type polymer emulsion (A) contg. 2-60wt.% polymer particles dispersed therein and derived from an ethylenically unsatd. compd., a vinyl compd., an unsatd. acid, etc. is stirred while dropwise adding thereto at least 20wt.% (based on the polymer of the component A) arom. compd. or heteroatom.-contg. arom. compd. (B) capable of forming a conductive polymer, such as benzene, naphthalene, pyrrole, furan, thiophene or aniline, to effect chemical oxidative polymn. thereof in the presence of 10-200wt.% (based on the component B) oxidative polymn. catalyst (C) also serving as a dopant and selected from peroxides such as ammonium persulfate, and metallic salts such as FeCl₃ and AlCl₃ at -10-100 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭64-69621

⑫ Int. Cl.⁴
C 08 G 61/12
73/00
C 08 L 65/00
// (C 08 L 65/00
101:00)

識別記号

N L J
N T C
L N Y

庁内整理番号

2102-4 J
8016-4 J
2102-4 J

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 導電性重合体エマルジョンの製造方法

⑮ 特 願 昭62-227145

⑯ 出 願 昭62(1987)9月10日

⑰ 発 明 者 渡 会 脩 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内

⑱ 発 明 者 近 藤 俊 一 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内

⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

⑳ 代 理 人 弁理士 飯田 敏三

明 細 書

1. 発明の名称

導電性重合体エマルジョンの製造方法

2. 特許請求の範囲

重合体エマルジョンの存在下で芳香族化合物もしくはヘテロ原子を含有した芳香族化合物を化学酸化により重合させて、導電性重合体を含有する重合体エマルジョンを得ることを特徴とする導電性重合体エマルジョンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は導電性重合体のエマルジョンの製造方法に関する。

(従来の技術)

ピロール、チオフェン、フラン等の複素環化合物やアニリン誘導体、その他種々の芳香族化合物等は電解酸化重合により導電性重合体を与えることは周知の事実であり、既に多数の技術報告や

特許出願がある(例えば G. P. Gardini; Adv. Heterocycl. Chem. 15, 67(1973) K. C. Khulbe, R. S. Mann, & C. P. Khulbe; J. Polym. Chem. Ed., 20, 1889(1982))。従来の導電性重合体の技術においては導電性に関してはかなりのレベルに到達しているが、例えばピロールは重合により、ピロールブラックとなるが、不溶性の粉末状のため導電性を生かした利用は不可能であった。

一方、導電性重合体を膜状に形成する方法として特開昭60-107214号に披露した基板上にピロールを浸透させておき電解重合により導電性重合体フィルムを製造する方法が記載されている。また特開昭60-226524号には電解重合に製造された電気重合ポリマーと該電気重合ポリマーと提携された対イオンとしてアニオン表面特性を有するポリマーを含有している加工性導電性有機重合体フィルムの製造方法が開示されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、導電性重合体を電解重合により基板上に形成したり（例えば特開昭60-107214号あるいは電極上にフィルムとして付着形成させる（特開昭60-228524号）方法によって得られた重合体を、さらに任意の形態に加工し、利用することは容易ではなかった。そのため、これら導電性重合体を大量に合成して実際に工業的に利用した例はほとんどあたらな。したがって、これら導電性の優れた重合体を工業的に、安価にかつ容易に合成でき、かつ、得られた重合体が加工性に富んでおり、任意の形態にすることが可能である、導電性重合体の製造方法の開発は、この分野における重要課題である。

（問題点を解決するための手段）

本発明者らは上記の従来の導電性重合体の製造方法の欠点を克服するため鋭意研究を重ねた結果、重合体エマルジョンに、ビロールの如き導電性重合体を与える複素環化合物又は芳香族化合物を含浸させておき、化学酸化法により、該複素環化合物又は芳香族化合物を重合させることによ

リ、重合体粒子の含量は2～60重量%が好ましく、3～40重量%がより好ましい。このエマルジョンの製造方法は特に制限はないが通常の乳化重合法により製造するのが好ましい。この場合上記範囲に濃度を調節するため適宜に濃縮又は希釈をしてよい。

本発明で用いられる芳香族化合物は重合して導電性重合体を与える化合物であればよく、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ビロール、フラン、チオフェン及びそれらの誘導体、があげられる。

このエマルジョンは水中油型エマルジョンであ

り、導電性重合体エマルジョンが生成することを見出しこの知見に基づき本発明をなすに至った。

すなわち本発明は、重合体エマルジョンの存在下で芳香族化合物もしくはヘテロ原子を含有した芳香族化合物（以下単に芳香族化合物という。）を化学酸化により重合させて、導電性重合体を含む重合体エマルジョンを得ることを特徴とする導電性重合体エマルジョンの製造方法を提供するものである。

本発明において、重合体エマルジョン中にまず芳香族化合物を含有させる。この基質となる重合体エマルジョンの重合体は特に制限はなく、導電性重合体エマルジョンの用途に応じて適宜公知のものを用いることができるが、例えばエチレン型不飽和化合物（例えば、エチレン、プロピレン、ブテン）、ビニル化合物（例えば、塩化ビニル、フッ化ビニル、スチレン）、ビニリデン化合物（例えば、塩化ビニリデン）、不飽和酸（アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イ

タコン酸）、エステル（例えば、ビニルアルコールやアクリルアルコールと酢酸、プロピオン酸、ステアリン酸のような飽和酸とのエステルもしくはアクリル酸、メタクリル酸のような不飽和酸とのエステル、飽和アルコールとアクリル酸、メタクリル酸のような不飽和酸とのエステル）、アクリルアミド、メタクリルアミド、不飽和N-置換アミド（例えば、N-メチルアクリルアミド）、不飽和エーテル（例えば、メチルビニルエーテル、シアリルエーテル）、不飽和ニトリル（例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル）の重合体が挙げられる。

特にこれらの重合体は単独重合体として、また共重合体として用いられる。またこの重合体はスチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴムのようなゴムでもよい。このような重合体は親水性、疎水性の調整のために、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基などを適宜有していてもよい。その他市販の重合体エマルジョンを用いてもよい。

この芳香族化合物の量は通常、重合体エマルジョン中の重合体に対し20重量%以上、好ましくは30～300重量%とする。これが少なすぎると導電性が得られず、多すぎるとエマルジョンが収縮し沈降してしまい加工性が阻まれるため実用的でない。

芳香族化合物の重合体エマルジョンとの混合方法は重合体エマルジョンを攪拌しておき、これに芳香族化合物（導電性重合体を与えるモノマー）

を滴下するのがよい。この時モノマー油層はエマルジョン粒子中にモノマーが吸収され水層には存在しないので、酸化重合触媒を添加した時、重合はエマルジョン粒子中で起るものと思われる。

このような芳香族化合物を含有する重合体エマルジョンの化学酸化させて目的の導電性重合体含有重合体エマルジョンを得る。

化学的酸化反応においては反応系に酸化性重合触媒を添加し、重合させることにより行わせることができる。酸化重合触媒としては通常の過酸化物及び金属塩が用いられる。この化合物はドーパントとして働く。このような酸化重合触媒としては、塩化第二鉄、塩化アルミニウム、塩化第二銅、第二トリウム塩などの金属塩、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化ナトリウム、過酸化バリウムなどの過酸化物、過硫酸塩、次亜塩素酸塩、ヨウ素酸塩、臭素酸塩など酸素酸塩、がある。

この酸化重合触媒は重合体エマルジョン及び芳香族化合物を含有する反応系に最後に添加しても

よく、またまず重合体エマルジョンに先に酸化重合触媒を添加しておき、芳香族化合物を後で添加するようにしてもよい。

酸化重合触媒の量は導電性重合体を与える芳香族化合物に対して10～200重量%の範囲が好ましい。

重合体エマルジョン中に芳香族化合物を添加する場合該エマルジョンを攪拌しながら滴下すると油状の芳香族化合物はエマルジョン中の油層に吸収されるが、この時の温度はエマルジョンが安定である限り特に制限されない。

化学的酸化重合は-10～100℃の範囲で可能であり、特に制限されないが0℃～室温の間で行うのが好ましい。

本発明方法により得られた重合体エマルジョンは、導電性重合体のエマルジョンであり、この重合体エマルジョンは、使用に際してさらに任意の形態に加工することが可能である。

また、このまま固体表面上に塗布乾燥することにより、導電性皮膜を形成することができる。

(発明の効果)

本発明によれば、導電性重合体のエマルジョンを製造することができ、これは加工性に優れるので、種々の用途に利用することができる。

さらに本発明方法は電解重合法に比べて次のような利点を有する。

- (i) 重合に際し、電解装置、支持電解質、電極等が不要である。
- (ii) 重合触媒がドーパントを兼ねる。
- (iii) 得られる重合体エマルジョンの量は電解重合では電極の大きさによって決まるが、本発明方法では任意の量に設定できる。
- (iv) 重合体エマルジョン中に含有させる芳香族化合物の添加量、触媒の量により、導電性を制御することができる。
- (v) 得られた導電性重合体エマルジョンを導電性塗布物としたとき、経時劣化がない安定した導電性を示す。
- (vi) 大量合成が容易で工業的規模での生産において有利である。

(実施例)

次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。なお、例中特にことわらない限り部は重量部を、%は重量%をそれぞれ示す。

実施例1

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸18、6部を300部の水に溶解し、NaOH水溶液を加えて中和した。メチルメタクリレート40部、n-ブチルアクリレート40部、メタクリル酸1部のモノマー混合液を作っておきこの内の12部を上の中和したモノマー液に加え、窒素ガスを通しながら攪拌し、過硫酸カリの10%水溶液32部を加えて80℃で重合を開始させた。10分後に残りのモノマー混合液を滴下ロートにより2時間かけて加え、さらに1時間反応を行った。

生成したポリマーエマルジョンを透析用セロファンチューブに入れ、流水中で2日間透析した。得られたポリマーエマルジョンの固形分は7.9%であった。

第 1 表

実施例	乳化物	ビロール	過硫酸アンモニウム	電 導 度(S/cm)
2	20部	0.6部	0.6部	3.3×10^{-5}
3	20部	1.0部	1.0部	2.1×10^{-3}
4	20部	1.0部	1.5部	3.9×10^{-2}
5	20部	0.5部	0.9部	1.7×10^{-3}
6	20部	2.0部	3.0部	1.8×10^{-1}

このようにして得られたポリマーエマルジョン20部に過硫酸アンモニウム0.2部を水10部に溶解した物を加え、室温で5分固液しをかき混ぜる。これにビロール0.2部を加えると、エマルジョン全体が黒く着色し重合が進んでことがわかる。10分固液しをかき混ぜたのち、このエマルジョンをろ過した。ろ紙上にはほとんど固形分は残らなかった。

このエマルジョンを厚さ100 μ mのPETフィルム上に塗布乾燥し、厚さ 2×10^{-4} cmの塗布膜を得た。四端子法で電導度を測定したところ、 3.9×10^{-3} S/cmであった。

実施例2～6

次にポリマーエマルジョン(乳化物)、ビロール及び過硫酸アンモニウムの比率をかえた以外は実施例1と同様にして導電性重合体エマルジョンを調製し、実施例1と同様にして電導度を測定した。その結果を第1表に示した。

なお、上記実施例1～6の方法においてアクリルエマルジョンに先にビロールモノマーを加えてポリマー粒子をビロールで膨潤させておき、後で酸化性重合開始剤である、塩化第二鉄、過硫酸カリ、又は過硫酸アンモニウム等を加えて重合させても同様の結果が得られた。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 飯 田 敏 三

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和62年11月2日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

7. 補正の内容

- (1) 明細書第8ページ第10行の「チオフェン」の次に「、アニリン」を加入します。
- (2) 同書第7ページ第6行の「ルジョンの」を「ルジョンを」に補正します。

(以上)

1. 事件の表示

昭和62年特許願第227145号

2. 発明の名称

導電性重合体エマルジョンの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称(520)富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 寛

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区新橋3丁目7番3号

ミドリヤ第2ビル 7階

電話 (03) 591-7387

氏名(7643)弁理士 飯 田 敏 三

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**